

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Y. Uchida
10/15/01
966667
10f#4
10/15/01
4-7-02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年10月16日

出 願 番 号

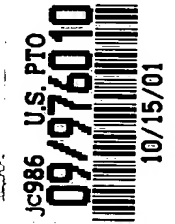
Application Number:

特願2000-314923

出 願 人

Applicant(s):

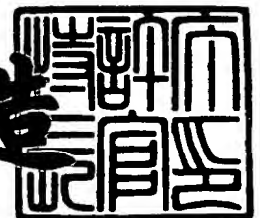
住友化学工業株式会社



2001年 8月17日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3074316

【書類名】 特許願
【整理番号】 P151934
【提出日】 平成12年10月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C01F 11/02
C01F 11/20
C04B 35/468

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 内田 義男

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ペロブスカイト型酸化物粉末の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ペロブスカイト型酸化物を構成する金属元素のハロゲン化物以外の化合物と、該金属元素のうち一種以上の金属元素のハロゲン化物とを混合して焼成することを特徴とするペロブスカイト型酸化物粉末の製造方法。

【請求項 2】

焼成温度が 5 0 0 ℃ ～ 1 0 0 0 ℃ の温度範囲である請求項 1 記載のペロブスカイト型酸化物粉末の製造方法。

【請求項 3】

ハロゲン化物の添加量が同じ金属元素の化合物の 0 . 1 モル % 以上 1 0 モル % 以下である請求項 1 記載のペロブスカイト型酸化物粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ペロブスカイト型酸化物粉末の製造方法に関する。特に積層コンデンサー、アクチュエーター、フィルターの原料用に好適なペロブスカイト型酸化物粉末の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来技術】

ペロブスカイト型酸化物は誘電性、強誘電性、圧電性等の優れた機能を持ち、例えば、積層コンデンサー、アクチュエーター、フィルター等の多種の電子部品の原料として用いられている。電子機器の小型化の要求に応じてこれらの電子部品も小型化の研究が進められており、その原材料であるペロブスカイト型化合物粉末も、より小型化した電子部品に好適であるように微粒化が求められている。例えば、ペロブスカイト型酸化物の一つであるチタン酸バリウムを用いた積層コンデンサーでは、コンデンサーを構成する誘電体層はチタン酸バリウム粉末を焼結して得られる焼結体から成っているが、誘電体層の一層の厚みが 1 0 μ m にま

で薄くなってきており、粒子の大きさが誘電体層の凹凸に大きな影響を与えない程度の微粒のチタン酸バリウム粉末が求められている。

【 0 0 0 3 】

また、電子部品の機能的特性と機械的強度の向上のため、焼結体を構成する粒子を小さくすることが一般的に求められている。このため、焼結体の原材料であるペロブスカイト型酸化物粉末も微粒化が求められており、平均一次粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下の微粒のペロブスカイト型酸化物の粉末が求められている。

【 0 0 0 4 】

微粒であると焼結性が低下するという問題が生じるが、粒子形状が球状に近いと焼結性が向上するので、粒子形状が球状に近いペロブスカイト型酸化物の粉末が求められている。

【 0 0 0 5 】

ペロブスカイト型酸化物粉末の合成法として、ペロブスカイト型酸化物を構成する金属元素のハロゲン化物以外の化合物を原料とし、該原料を混合して焼成する固相合成法がある。例えばチタン酸バリウムの場合、ペロブスカイト型酸化物を構成する金属元素である Ba と Ti のハロゲン化物以外の化合物として炭酸バリウムと酸化チタンの粉末を混合して焼成し、粉碎して製造する方法が従来より行なわれている。

【 0 0 0 6 】

焼成前の原料混合物を得る方法として、原料となる金属元素のハロゲン化物以外の化合物の粉末を乾式または湿式のボールミルや混合機を使用して混合する方法が知られており、さらに、ペロブスカイト型酸化物を構成する金属元素のアルコキシドを加水分解して得られた析出物を分離し乾燥させて得る方法や、金属元素の陽イオンを含む水溶液から金属元素の水酸化物を析出させて得られた析出物を分離し乾燥させて得る方法も知られている。

【 0 0 0 7 】

焼成前の原料の混合物を上記いずれの方法で得た場合であっても、焼成して得られたペロブスカイト型酸化物粉末は強く凝集しているので、焼成工程後に強い粉碎を行う工程が必要であり、粉碎工程において、ボールミルのボール等の媒体

の欠損による粗大異物混入や、ミルパッキング（粉碎工程中に微粉末が強く固まって凝集粒子を形成する現象）による凝集粒子発生等の問題があり、例えば現行品よりさらに薄膜化した積層コンデンサーの誘電体層の原材料としては不十分であった。

【 0 0 0 8 】

最近、特開平 8 - 1 1 9 7 4 5 号公報に開示されているようなチタン酸バリウム等のペロブスカイト型酸化物粉末の水熱合成法による製造方法が注目されている。該公報には $0.05 \sim 0.20 \mu\text{m}$ の球状のペロブスカイト型化合物の粉末の製造方法が開示されている。しかし、 20 kg/cm^2 の圧力下で 200°C に加熱するための特殊な装置を必要とするという工業上の難点があった。

【 0 0 0 9 】

特開平 8 - 2 0 8 2 2 6 号公報にはヨウ素雰囲気中での焼成により、分散性に優れ粒子形状が多面体形状であり数平均粒径が $0.3 \sim 0.9 \mu\text{m}$ のペロブスカイト型酸化物粉末を製造する方法が開示されている。しかし、ヨウ素を気化させて使用しなければならないという工業上の難点があった。

【 0 0 1 0 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、粒子形状が球状に近い粒子よりなる微粒のペロブスカイト型酸化物粉末の工業的生産が容易な製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、ペロブスカイト型酸化物を構成する金属元素のハロゲン化合物以外の化合物と、該金属元素のうち一種以上の金属元素のハロゲン化合物とを混合して焼成するペロブスカイト型酸化物粉末の製造方法を提供する。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

本発明の製造方法は、ペロブスカイト型酸化物を構成する金属元素、例えばチタン酸バリウムであれば、チタンとバリウムのハロゲン化合物以外の化合物にハロゲン化チタンおよび／またはハロゲン化バリウムを混合し、焼成する方法である

。ハロゲン化物としては、弗化物、塩化物、臭化物、沃化物が挙げられる。好ましくは弗化物である。ハロゲン化物以外の金属元素の化合物は特に限定されず、例えば、酸化物、炭酸塩、水酸化物、水酸化物のゲルを原料として用いることができる。

【 0 0 1 3 】

本発明の製造方法における金属元素のハロゲン化物の添加量は、同じ金属元素の全化合物量の 0. 1 モル%以上 1 0 モル%以下が好ましく、1 モル%以上 5 モル%以下がさらに好ましい。例えば、ペロブスカイト型酸化物がチタン酸バリウム (BaTiO_3) の場合、バリウムとチタンのモル比を 1 : 1 として炭酸バリウムと弗化バリウムと酸化チタンを秤量し、混合して焼成するのであるが、炭酸バリウムと弗化バリウムのモル比は 9 9. 9 : 0. 1 ~ 9 0 : 1 0 の範囲が好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明の製造方法においては、ペロブスカイト型酸化物を構成する金属元素の全化合物の混合方法は、通常工業的に用いられる混合方法を用いることができ、混合装置としては、ボールミル、振動ミル、ダイナミックミルが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

ペロブスカイト型酸化物を構成する金属元素のハロゲン化物以外の化合物粉末の混合物の調製方法は、湿式法と呼ばれる方法も適用可能であり、例えば、該金属元素のアルコキシドの加水分解物を分離し乾燥させる方法や、該金属元素の陽イオンを含む水溶液から中和反応により水酸化物を析出させて得られた析出物を分離し乾燥させる方法を挙げることができる。特に該金属元素の陽イオンを含む水溶液から蓚酸を用いた中和反応により水酸化物を析出させて得られた析出物を分離し乾燥させる方法が好ましい。

【 0 0 1 6 】

ペロブスカイト型酸化物がチタン酸バリウム (BaTiO_3) の場合、チタンとバリウムの複合化合物である蓚酸チタニルバリウム四水和物等を原料として用いることもでき、その場合例えば、金属元素のハロゲン化物として弗化バリウムを添加し、チタンとバリウムのモル比を 1 : 1 とするために酸化チタンを添加す

ることができる。

【0017】

本発明の製造方法における焼成温度は、通常500℃以上1000℃以下の温度範囲であり、好ましくは700℃以上900℃以下の温度範囲である。本発明の製造方法においては、理由は明らかではないが、低い焼成温度においてもペロブスカイト型酸化物が生成する。生成したペロブスカイト型酸化物の粉末の粒子が大きく成長したり、粒子同士が融着して凝集粒子を生じることが少なく、微粒で凝集粒子の少ないペロブスカイト型酸化物粉末を製造することができるのである。

【0018】

本発明の製造方法においては、理由は明らかではないが、粒子形状が球状に近く、粒子径の揃ったペロブスカイト型酸化物粉末粒子が生成する。

【0019】

本発明の製造方法の焼成工程における雰囲気としては空気、窒素、アルゴンを挙げることができるが、空気が好ましい。また、雰囲気中の水分が少ない場合が好ましく、水蒸気濃度は2体積%未満が好ましい。

【0020】

本発明の製造方法により製造できるペロブスカイト型酸化物としては、例えば MgTiO_3 、 BaTiO_3 、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 、 SrRuO_3 が挙げられるが、さらにペロブスカイト型と類似の構造を有するBi層状構造を有する $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 等の化合物も含まれる。

【0021】

本発明の製造方法で製造されるペロブスカイト型酸化物粉末は、凝集粒子が少なく凝集の程度も軽いため、凝集を壊すために必要な粉碎エネルギーは小さく、ボールミルや振動ミルによる粉碎時間が短時間で済む等、ボールミルのボール等の媒体の欠損による粗大異物混入や、ミルパッキングによる凝集粒子発生等の問題がほとんど発生しない条件で粉碎することができる。

【0022】

本発明の製造方法により製造したペロブスカイト型酸化物粉末は、粒子形状が球状に近く均一な粒子形状と粒子径を有した粒子からなり、平均一次粒子径が0.3 μm 以下の微粒であるので、優れた分散性、成形性および焼結性を有しており、薄い膜を成形するドクターブレード成形に適している。また、微粒であるので焼結温度が低くすることができ、焼結体の粒子も微粒化することができ、焼結体の強度向上を図ることができる。従って、積層コンデンサー、アクチュエーターやフィルター用等の原料として好適である。

【0023】

本発明の製造方法によれば、上記した優れた特性を有するペロブスカイト型酸化物粉末が、該ペロブスカイトを構成する金属元素のうち一種以上の金属元素のハロゲン化物を原料に混合することにより工業的に容易に生産できるのである。

【0024】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例における測定または評価方法は以下のようにして行った。

1. 平均一次粒子径の測定

SEM（走査形電子顕微鏡）（日本電子株式会社製、T-300型）により撮影した粉末の粒子の写真から80～100個の粒子を任意に選び出し、画像解析を行い、円相当径の平均値を求め、平均一次粒子径とした。

2. 粒子形状の観察

一次粒子の形状はSEMにより撮影した粉末の粒子の写真から判断した。

【0025】

実施例1

炭酸バリウム（関東化学製、試薬特級）、弗化バリウム（半井化学製、試薬特級）、酸化チタン（石原産業製TTO-55Nグレード）の強熱減量（1100℃に焼成して水分を除去し酸化物としたときの重量減少）を測定し、強熱減量のデータにより水分等の揮発成分による重量のずれを補正して、炭酸バリウム、弗化バリウムと酸化チタンのモル比が0.98 : 0.02 : 1となるように秤量し

た。Baの合計モル量とTiのモル量の比は1 : 1となる。これらの原料をポリエチレン製ポットおよび鉄芯入りプラスチックボールを用い、乾式ボールミルで混合した。この混合物を大気中700℃で焼成した。得られた粉末はBaTiO₃単相で、平均一次粒子径は0.1 μmであり、粒子はほぼ球状で均一な形状を有していた。表1に実験条件および結果を示した。表1で原料混合モル比は、強熱減量のデータを用いて算出したチタン化合物（ハロゲン化物以外）：炭酸バリウム：ハロゲン化バリウムのモル比を記載した。

【0026】

実施例2

炭酸バリウムと弗化バリウムのモル比を99.5 : 0.5にした以外は実施例1と同様の方法で行った。

【0027】

実施例3

炭酸バリウムと弗化バリウムのモル比を95 : 5にした以外は実施例1と同様の方法で行った。

【0028】

実施例4

実施例1において焼成温度を800℃にした以外は実施例1と同様の方法で実施した。

【0029】

実施例5

実施例1において焼成温度を900℃にした以外は実施例1と同様の方法で実施した。

【0030】

実施例6

弗化バリウムに変えて、塩化バリウム（半井化学製、試薬特級）を用い、800℃で焼成した以外は実施例1と同様の方法で実施した。

【 0 0 3 1 】

【表 1】

	チタン化合物	バリウム化合物		原料混合 モル比	焼成温度 (°C)	結晶相	平均一次粒子径 (μm)	形状
実施例 1	酸化チタン	炭酸バリウム	弗化バリウム	1:0.98:0.02	700	BaTiO ₃	0.1	球状
実施例 2	酸化チタン	炭酸バリウム	弗化バリウム	1:0.995:0.005	700	BaTiO ₃	0.1	球状
実施例 3	酸化チタン	炭酸バリウム	弗化バリウム	1:0.95:0.05	700	BaTiO ₃	0.1	球状
実施例 4	酸化チタン	炭酸バリウム	弗化バリウム	1:0.98:0.02	800	BaTiO ₃	0.1	球状
実施例 5	酸化チタン	炭酸バリウム	弗化バリウム	1:0.98:0.02	900	BaTiO ₃	0.2	球状
実施例 6	酸化チタン	炭酸バリウム	塩化バリウム	1:0.98:0.02	800	BaTiO ₃	0.1	球状
実施例 7	酸化チタン	炭酸バリウム	臭化バリウム	1:0.98:0.02	800	BaTiO ₃	0.1	球状
実施例 8	チタニアゾル	炭酸バリウム	弗化バリウム	1:0.98:0.02	700	BaTiO ₃	0.1	球状
比較例 1	酸化チタン	炭酸バリウム	—	1:1	700	多相	(0.1~2)	不定形
比較例 2	酸化チタン	炭酸バリウム	弗化バリウム	1:0.98:0.02	1100	BaTiO ₃	(2~7)	凝集

【 0 0 3 2 】

実施例 7

弗化バリウムに変えて、臭化バリウムを用い、800℃で焼成した以外は実施例 1 と同様の方法で実施した。

【 0 0 3 3 】

実施例 8

チタンのハロゲン化物以外の化合物として、四塩化チタン（半井化学製、試薬特級）の中和により合成したチタニアゾルを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で実施した。

【 0 0 3 4 】

比較例 1

酸化チタンと炭酸バリウムをモル比 1 : 1 で実施例 1 と同様の方法で混合し、700℃で焼成した。X線回折による分析では、チタン酸バリウムも生成していたが、炭酸バリウムが未反応のまま残存しており、さらに酸化チタンと酸化バリウムが認められた（表 1 には多相と記載した）。一次粒子径は 0.1 μm ~ 2 μm の範囲であり不均一であったので、正確な平均一次粒子径の測定は困難であり測定しなかった。粒子形状は不定形であった。

【 0 0 3 5 】

比較例 2

焼成温度を 1100℃とした以外は実施例 1 と同様の方法で実施した。粒子が大きく成長した。一次粒子径は 2 μm ~ 7 μm の範囲であり不均一であったので、正確な平均一次粒子径の測定は困難であり測定しなかった。粒子形状は球状に近かったが、強く凝集した粒子が多く認められた。

【 0 0 3 6 】

【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、粒子形状が球状に近い微粒子からなるペロブスカイト型酸化物粉末を工業的に容易に製造することができ、本発明の製造方法によるペロブスカイト型酸化物粉末は分散性、成形性および焼結性に優れているので、電子部品用、特に積層コンデンサー用、アクチュエーター用、フィルター用等

特 2 0 0 0 - 3 1 4 9 2 3

に好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

粒子形状が球状に近い粒子よりなる微粒のペロブスカイト型酸化物粉末の工業的生産が容易な製造方法を提供する。

【解決手段】

ペロブスカイト型酸化物を構成する金属元素のハロゲン化物以外の化合物と、該金属元素のうち一種以上の金属元素のハロゲン化物とを混合して焼成するペロブスカイト型酸化物粉末の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社